

特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 SF-1142	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2005/000791	国際出願日 (日.月.年) 21.01.2005	優先日 (日.月.年) 23.01.2004
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. C04B41/87 (2006.01), C04B35/581 (2006.01), C04B35/584 (2006.01), C04B35/626 (2006.01)		
出願人（氏名又は名称） 株式会社トクヤマ		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。 法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。
3. この報告には次の附属物件も添付されている。 a. <input checked="" type="checkbox"/> 附属書類は全部で <u>7</u> ページである。 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙（PCT規則70.16及び実施細則第607号参照） 第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
b. <input type="checkbox"/> 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。 配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第802号参照)
4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 <input checked="" type="checkbox"/> 第I欄 国際予備審査報告の基礎 <input type="checkbox"/> 第II欄 優先権 <input type="checkbox"/> 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 <input type="checkbox"/> 第IV欄 発明の単一性の欠如 <input checked="" type="checkbox"/> 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 <input type="checkbox"/> 第VI欄 ある種の引用文献 <input type="checkbox"/> 第VII欄 国際出願の不備 <input type="checkbox"/> 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 01.07.2005	国際予備審査報告を作成した日 21.02.2006
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大橋 賢一 電話番号 03-3581-1101 内線 3465 4T 3552

第I欄 報告の基礎

1. 言語に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。

- 出願時の言語による国際出願
 出願時の言語から次の目的のための言語である _____ 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文
 国際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b))
 国際公開 (PCT規則12.4(a))
 国際予備審査 (PCT規則55.2(a)又は55.3(a))

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条 (PCT第14条) の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

- 出願時の国際出願書類

- 明細書

第 1-11, 13-33, 36-40, 44, 45 ページ、出願時に提出されたもの
 第 12, 34, 35, 41-43 ページ*、2005.07.01 付けて国際予備審査機関が受理したもの
 第 ページ*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

- 請求の範囲

第 1-9 項、出願時に提出されたもの
 第 _____ 項*、PCT第19条の規定に基づき補正されたもの
 第 10 項*、2005.07.01 付けて国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ 項*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

- 図面

第 1-39 ページ/図、出願時に提出されたもの
 第 _____ ページ/図*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ ページ/図*、 _____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

- 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図
<input type="checkbox"/> 配列表 (具体的に記載すること)	_____	
<input type="checkbox"/> 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること)	_____	

4. この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図
<input type="checkbox"/> 配列表 (具体的に記載すること)	_____	
<input type="checkbox"/> 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること)	_____	

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 <u>1, 6 - 10</u>	有
	請求の範囲 <u>2 - 5</u>	無
進歩性 (I S)	請求の範囲 _____	有
	請求の範囲 <u>1 - 10</u>	無
産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲 <u>1 - 10</u>	有
	請求の範囲 _____	無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1：福山博之，田上哲治，永田和宏，窒化アルミニウムの高温酸化機構の解明と新しい表面改質法の開発，資源・素材学会秋季大会 熊本，2002.9.23，(D) D3-13，p. 351-352

文献2：JP 2002-274949 A (有限会社山口ティー・エル・オ一) 2002.09.25, 【0042】

文献3：JP 2000-150752 A (株式会社日立製作所) 2000.05.30, 【請求項1】

文献4：JP 2001-181049 A (京セラ株式会社) 2001.07.03, 【0044】，Fig. 1

文献5：JP 09-232409 A (京セラ株式会社) 1997.09.05, 【請求項1】，【請求項2】

・請求の範囲 1

国際調査報告で引用された文献1の第352頁右欄には、窒化アルミニウムに緻密な酸化膜を施すには、窒素中で酸素を固溶させないで1100°C以上まで昇温し、その状態で酸素に切り替えて酸化させることが有効である旨が記載されている。また、同左欄、Fig. 3, Fig. 4 (b)には、窒化アルミニウムを窒素ガス中で1200°Cに昇温保持し、酸素を極力固溶させない状態で酸素ガスに切り替える処理をすることで、放物線に沿った酸化挙動を示し、酸化した試料表面の形状はほとんど変化しないこと（以下、「引用発明」という）が記載され、当該酸化処理は1時間程度行われたことが示されている。

そうすると、本願の請求の範囲1に係る発明は、「非酸化物セラミックスを炉内に導入した後に、当該非酸化物セラミックスおよび炉材に吸着もしくは収着している酸化性物質を炉外に排出し、炉内の雰囲気を1m³に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気とする工程」を含み（以下、「相違点1」という）、「非酸化物セラミックスと酸化性ガスとの接触に際して、両者の接触を開始し、…当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度以上となってから少なくとも2分を経過するまでの間は酸化性ガスの圧力または分圧を50kPa以下とする」（以下、「相違点2」という）点で、引用発明と相違する。

補充欄

いすれかの欄の大きさが足りない場合

第 V 欄の続き

上記相違点 1について検討すると、例えば、国際調査報告で引用された文献 2 の【0042】には、窒素雰囲気中で焼結するために、真空チャンバー内を 0.01 Torr 以下の真空にした後、引き続き真空ポンプで真空引きしながら、真空チャンバー内への純窒素ガスの供給を開始し、真空チャンバー内の圧力が 0.01 Torr になるように、供給窒素流量を調整したことが記載されているとおり、窒素雰囲気を形成するためにチャンバー内を一度真空にすることは慣用手段といえる。

また、上記相違点 2について検討すると、本願発明の実施例 1について、「内径 75 mm、長さ 1100 mm の…炉心管…温度が 1200°C に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、次いで酸素ガスを 1 (1/分) で流通させ、そのまま 1 時間保持して…酸化した。」 ([0056])、「酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった」 ([0059]) と記載されている。

してみると、当該実施例 1における酸素ガス導入の態様や、生成した酸化物層の表面性状は引用発明と同等であることから、引用発明においても、「非酸化物セラミックスと酸素ガスとの接触から 2 分を経過するまでの間は酸化性ガスの分圧は 50 kPa 以下」といえ、上記相違点 2 は実質的な相違とは認められない。

よって、請求の範囲 1 に係る発明は、文献 1, 2 から容易になし得たものであり、進歩性を有しない。

・請求の範囲 2-5

上記のとおり、文献 1 に記載の窒化アルミニウムは、本願の実施例 1 と同様の表面性状と認められることから、請求の範囲 2-5 に係る非酸化物セラミックスの要件を満たすものといえる。

よって、請求の範囲 2-5 に係る発明は、文献 1 に記載された発明であり、新規性を有しない。

・請求の範囲 6

国際調査報告で引用された文献 3 の【請求項 1】には、冷却ジャケット材料として α -アルミナを主相とする酸化物を接水表面に形成した窒化アルミニウム質焼結体を用いた冷却装置が記載されている。

よって、請求の範囲 6 に係る発明は、文献 1, 3 の記載から容易になし得たものであり、進歩性を有しない。

・請求の範囲 7, 8, 10

国際調査報告で引用された文献 4 の【請求項 1】及び Fig. 1 には、窒化アルミニウムを半導体製造装置用の電磁波透過体として使用することが記載されている。

よって、請求の範囲 7, 8, 10 に係る発明は、文献 1, 4 の記載から容易になし得たものであり、進歩性を有しない。

・請求の範囲 9

国際調査報告で引用された文献 5 の【請求項 1】、【請求項 2】には、基体である窒化アルミニウム質焼結体を使用し、その表面部を酸化処理することで形成したアルミナ層としたウェハー保持装置が記載されている。

よって、請求の範囲 9 に係る発明は、文献 1, 5 の記載から容易になし得たものであり、進歩性を有しない。

[図32]本図は、比較例7で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

[図33]本図は、図32のSEM写真のスケッチである。

[図34]本図は、比較例8で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

[図35]本図は、図34のSEM写真のスケッチである。

[図36]本図は、比較例7で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

[図37]本図は、図36のTEM写真のスケッチである。

[図38]本図は、比較例8で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のTEM写真である。

[図39]本図は、図38のTEM写真のスケッチである。

符号の説明

- [0025] 1…分岐を有するクラック
- 2a～2e…クラックユニット
- la～le…各クラックユニットの長さ
- wa～we…各クラックユニットの最大幅
- (I)…発熱体冷却ユニット
- (II)…冷却媒供給ユニット
- 100…冷却装置
- A…基板
- B…発熱体
- C…冷却媒
- D…冷却ジャケット
- E…配管
- F…タンク
- G…ポンプ
- H…熱交換器

リー真空ポンプにて50Pa以下に減圧した後、酸素ガス(純度99. 999%、露点-80°C)で大気圧まで急激に復圧置換し、流速2(l/分)で流通させ、そのまま5時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度3. 3°C/分)、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た。

[0079] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから何れの試料の酸化物層とも α -アルミナであることが確認された。また、酸化物層の厚さは平均で3500nmであった。SEMによる表面観察より、酸化物層表面には隆起による筋状の模様の他に特定クラックではないクラックが観察された。また、試料のTEMによる断面観察より、何れの酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測された。そして、実施例1、2及び3とは異なり、気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。また、製作した試料について実施例1と同様にしてアルカリ浸漬試験及びヒートサイクル試験後のテープピール試験を行った。その結果、アルカリ浸漬試験における試料の重量減少は60(g/m²)であり、テープピール試験では試料組織の脱落が認められた。

[0080] 比較例5(接触初期期間の酸素分圧が本発明の規定の範囲外である新酸化法の例)

長さ50. 8mm、幅50. 8mm、厚さ0. 635mmの板状で、表面粗さRaが0. 05μm以下である窒化アルミニウム基板(株式会社トクヤマ製SH15)を実施例1と同じ装置を用い、実施例1と同じ条件で1200°Cまで昇温した。基板付近温度が1200°Cに達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、炉内を再びロータリー真空ポンプにて50Pa以下に減圧した後、酸素ガス(純度99. 999%、露点-80°C)で大気圧まで急激に復圧置換し、流速2(l/分)で流通させ、そのまま5時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度3. 3°C/分)、表面酸化窒化アルミニウム基板を得た(比較例5)。

[0081] 得られた表面酸化窒化アルミニウム基板(試料)について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから何れの試料の酸化物層とも α -アルミナであることが確認された。また、酸化物層の厚さは比較例5の試料が平均で3100nmであった。SEMによる表面観察より、両試料の酸化物層表面には隆起による筋状の模様の他に特定クラックではないクラックが観察された。また、試料のTEMによる断面観察より、何れの酸化物層には梢円状の気泡(若しくは空隙)が観測された。そして、実施例1、2及び3とは異なり、何れの試料においても気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。また、製作した試料について実施例1と同様にしてアルカリ浸漬試験及びテープピール試験を行った。その結果、アルカリ浸漬試験における試料の重量減少は比較例5で50(g/m²)であった。さらに、テープピール試験では試料組織の脱落が認められた。

[0082] 実施例8

窒化アルミニウム粉末((株)トクヤマ製、Hグレード)100重量部、焼結助剤として酸化イットリウム微粉末5重量部及び有機バインダーとしてアクリル酸メチルエステル4重量部より成る組成物を圧力500kg/cm²で1軸プレス成形することにより、直径360mm、厚み16mmのグリーン体を得た。

[0083] このように得られたグリーン体を脱脂して有機バインダーを除去した後、窒素素製の密閉型焼成容器に入れ、窒素雰囲気中、1850°Cの条件で焼成して、相対密度98%以上、177W/m·Kの緻密な窒化アルミニウム焼結体を得た。

窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率は、理学電機(株)製の熱定数測定装置PS-7を使用して、レーザーフラッシュ法により測定した。厚み補正は検量線により行った。

[0084] 得られた窒化アルミニウム焼結体を加工し、直径160mm、厚み5mm、ウェハ搭載面の表面粗さがRa=0.05μm以下、その他の加工面の粗さがRa=0.8μmであり、周縁に3ヶのピン穴が形成された円形の窒化アルミニウム製サセプタ(ウェハ保持器)を得た。

た。

- [0102] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製高周波導入用窓材の耐食性を実施例8に準じた方法で評価した。なお、試験I及びIIにおいて、上記窓材は、使用時にプラズマに曝される面を上向きにしてプラズマリアクター装置内の電極に載せて試験を行った。

まず、耐食性試験Iにおいて、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は $0.2 \mu\text{m}/\text{hr}$ 以下であった。さらに、上記耐食性試験後、その試料表面について、SEMにより表面観察したところ、酸化物層の部分的な脱落等は観察されなかった。

- [0103] また、耐食性試験IIにおいて、プラズマ処理後の、マスキングされていた面とエッチングされた面の高低差は $0.25 \mu\text{m}$ であった。プラズマ処理前後の表面状態のSEM観察の結果も、実施例8と同様に良好なものであった。

比較例6(ディーガス処理なしの新酸化法の例)

実施例8で使用したものと同様の窒化アルミニウム製サセプタを、内径200mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉内に、ウェハ搭載面を上に向けて導入し、流速2(1/分)の窒素ガス(純度99.99995%、露点-80°C)、窒素流通下で1200°Cまで昇温した(昇温速度:3.3°C/分)。サセプタ付近温度が1200°Cに達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、次いで酸素ガス(純度99.999%、露点-80°C)を流速1(1/分)で流通させ、そのまま1時間保持してサセプタの表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度3.3°C/分)、本発明の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た。

- [0104] 昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ(島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A)に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時には窒素の他、微量の酸素及び水が検出された。別途作成した検量線を用いて、サセプタ温度が1000°Cに達したときに排出されたガス中の酸素及び水の量を定量したところ酸素及び水の濃度は、酸素が $1.2 \text{mmol}/\text{m}^3$ (0.0027vol. %)であり、水が $1.0 \text{mmol}/\text{m}^3$ (0.0022vol. %)であった。両方の和が $0.5 \text{mmol}/\text{m}^3$ を超えることで酸化物層の下地との界面近傍に気泡(若しくは空隙)が発生すると考えられた。

[0105] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタ(試料)のウェハ搭載面について、実施例4と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから何れの試料の酸化物層とも α -アルミナであることが確認された。また、試料表面SEM観察を行ったところ、任意の50視野において特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化物層であることが判明した。さらに酸化物層の断面TEM観察を行ったところ、酸化物層全体にわたり空隙若しくは気泡が存在することが確認された。

[0106] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタのウェハ搭載面の耐食性を、実施例8と同じ方法で評価した。

まず、耐食性試験Iにおいて、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッティング速度は $0.2 \mu\text{m}/\text{hr}$ 以下であった。さらに、上記耐食性試験後、その試料表面について、SEMにより表面観察したところ、僅かながら酸化物層の部分的な脱落が観察された。

[0107] また、耐食性試験IIにおいて、プラズマ処理後の、マスキングされていた面とエッティングされた面の高低差は $0.25 \mu\text{m}$ であった。プラズマ処理前後の表面状態のSEM観察の結果も、実施例8と同様に良好なものであった。

比較例7および8

実施例8で使用したものと同様の窒化アルミニウム製サセプタを、内径200mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉内に導入し、流速2(l/分)のdry-air流通下で1200°Cまで昇温した(昇温速度:3.3°C/分)。サセプタ付近温度が1200°Cに達したのを確認してからそのまま1時間保持してサセプタの表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度3.3°C/分)、表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た(比較例7)。また、保持時間を10時間に変更する以外は全て比較例7と同じ条件で酸化し、表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た(比較例8)。

[0108] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタ(試料)のウェハ搭載面について、実施例8と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから何れ

の試料の酸化物層とも α -アルミナであることが確認された。また、酸化物層の厚さは比較例7の試料が平均で1400nmであり、比較例8の試料が平均で16000nmであった。

[0109] また、比較例7の試料のSEMによる表面観察結果を図32(写真)および図32(図32のイラスト)に、比較例8の試料のSEMによる表面観察結果を図34(写真)および図35(図34のイラスト)に示す。また、図32および図34に示される様に、両試料の酸化物層表面には隆起による筋状の模様の他に特定クラックが観察された。因みにSEM写真に基づいて各試料の酸化物層表面に存在するクラックについて最も大きなw／lを示すクラックユニットにおけるw、l及びw／lは、比較例7の試料ではw=120nm、l=2800nm、w／l=0.04であり、比較例8の試料ではw=150nm、l=3500nm、w／l=0.04であった。また、任意の視野(半径30000nmの視野)50箇所について同様の観察をしたところ、比較例7については合計33個、比較例8については合計36個の特定クラックが観察された。

[0110] また、比較例7の試料のTEMによる断面観察結果を図36(写真)および図37(図36のイラスト)に、比較例8の試料のTEMによる断面観察結果を図38(写真)および図39(図38のイラスト)に示す。図36及び38に示される様に、何れの酸化物層においても楕円状の気泡(若しくは空隙)が観察された。そして、実施例8とは異なり、何れの試料においても気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。

[0111] 得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタのウェハ搭載面の耐食性を実施例8と同じ方法で評価した。

まず、耐食性試験Iにおいて、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は、比較例7が $0.6 \mu\text{m}/\text{hr}$ 、比較例8が $1 \mu\text{m}/\text{hr}$ であった。さらに、上記耐食性試験後、その試料表面について、SEMにより表面観察したところ、比較例7および比較例8共に酸化物層に部分的な脱落が観察された。

[0112] また、耐食性試験IIにおいて、プラズマ処理後の、マスキングされていた面とエッチングされた面の高低差は、比較例7が $0.36 \mu\text{m}$ であり、比較例8が $0.40 \mu\text{m}$ であった。

産業上の利用の可能性

シクス。

- [4] 非酸化物セラミックスが窒化アルミニウム焼結体からなり、酸化物層が実質的に多結晶 α -アルミナからなる請求項2又は3に記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。
- [5] 請求項1に記載の方法で製造される表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス。
- [6] 発熱体と、請求項2～5の何れかに記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスからなる冷却ジャケットと、冷却媒供給手段を備え、前記発熱体と前記冷却ジャケットは熱的に接触すると共に該冷却ジャケットの内部には前記冷媒供給手段から冷却媒が供給され、更に前記冷却ジャケットの少なくとも前記冷却媒と接触する面の表面には酸化物層が形成されている冷却装置。
- [7] 請求項2～5の何れかに記載の表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスからなる耐プラズマ性部材。
- [8] プラズマ生成機構を備えた半導体または液晶製造装置におけるチャンバー構成部材である請求項7に記載の耐プラズマ性部材。
- [9] ウェハ保持器である請求項8に記載の耐プラズマ性部材。
- [10] 高周波導入用窓材である請求項7に記載の耐プラズマ性部材。